

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

ВАРИАНТ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ В ЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ АДСОРБЦИИ

© 2019 г. А. В. Ларин*

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: larin@phyc.che.ac.ru*

Поступила в редакцию 19.03.2019 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

На основе точного решения прямой задачи изучено поведение выходных кривых в линейной фронтальной динамике адсорбции. Обнаружено, что для относительной концентрации, равной приблизительно 0.68 наблюдается пересечение выходных кривых, рассчитанных в безразмерных координатах при разных значениях эффективности слоя адсорбента. Выявленная закономерность позволила разработать алгоритм определения адсорбционной и кинетической констант для начальных величин эффективностей. Приведено решение обратной задачи линейной динамики адсорбции на примере модельной выходной кривой.

DOI: 10.1134/S0044185619050152

ВВЕДЕНИЕ

Фронтальный вариант реализации адсорбционных процессов широко используется для концентрирования микрокомпонентов в химическом анализе, для выделения индивидуальных веществ из смесей и т.п. Кроме того, динамика адсорбции позволяет в экспрессной форме определять характеристики слоя адсорбента или твердого материала. Развитию теории в этой области посвящено огромное число работ. И тем не менее, в литературе отсутствуют достоверные решения как прямой, так и обратной задач линейной динамики адсорбции. Для оптимизации указанных процессов важно использовать достоверные модели, описывающие происходящие динамические процессы.

Рассмотрим кратко состояние проблемы с точки зрения закономерностей поведения изолиний фиксированных концентраций в зависимости времени от длины слоя адсорбента. Такие зависимости имеют также название изопикны адсорбции.

В обзоре [1], посвященном пятидесятилетию твердофазной экстракции, рассмотрено адсорбционное концентрирование и теория динамики адсорбции. На основе теоретического анализа утверждается, что для линейной изотермы адсорбции должно наблюдаться пересечение выходных кривых, рассчитанных для эффективностей 5, 20 и 100 при относительной концентрации 0.5. Предложено использовать эту относительную

концентрацию для определения удельного удерживаемого объема. Отметим, что отмеченное пересечение выходных кривых означает, что изопикна половинной концентрации в линейной динамике адсорбции должна исходить из начала координат также, как и изопикна половинной концентрации в случае выпуклой изотермы адсорбции. С такой трактовкой линейной динамики адсорбции нельзя согласиться.

В [2] рассмотрены вопросы адсорбционного динамического концентрирования на основе математической модели, использующей эффективный коэффициент массопереноса. В указанной модели изопикны динамики адсорбции не изучены. В обзоре [3], рассмотрены проточные системы сорбционного и экстракционного концентрирования органических веществ в растворах. Экспериментально изучено влияние скорости подвижной фазы при десорбции на форму выходной кривой. Обнаружены зависимости изменения времени и амплитуды максимума кривой десорбции. Какие-либо теоретические модели и изопикны адсорбции в [3] не приведены.

На основании модели слоя равновесной адсорбции в [4] численным методом были изучены выходные кривые и закономерности поведения изопикн адсорбции для разных изотерм адсорбции в интервале эффективности от 1 до 9. Для линейной изотермы адсорбции в [4] обнаружено, что выходные кривые не обладают свойством параллельного переноса. Для изопикны, отвечаю-

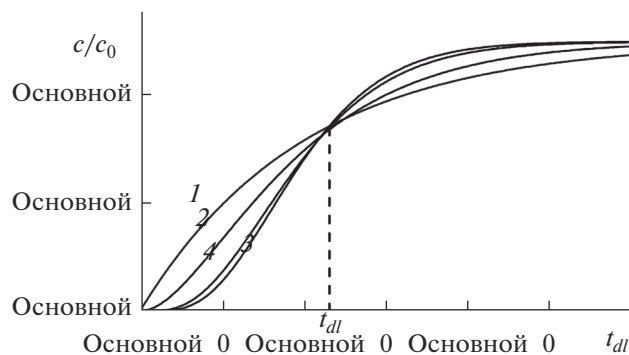


Рис. 1. Выходные кривые линейной динамики адсорбции, смоделированные для безразмерного времени. Цифры у кривых – относительная длина слоя адсорбента.

шей половине начальной концентрации, характерна линейность, но сама изопикна не выходит из начала координат. Этот вывод был подтвержден позднее в [5], где было получено аналитическое решение для линейной динамики адсорбции.

В [5] также было обнаружено, что изопикна концентрации, равная приблизительно 0.7, в интервале эффективностей слоя адсорбента от 1 до 10 линейна и исходит из начала координат. Актуальным является уточнение области наблюдения этого факта и разработка на этой основе алгоритма решения обратной задачи динамики адсорбции с вычислением адсорбционной и кинетической констант.

Целью работы явилось более детальное изучение поведения выходных кривых в указанной области концентраций и создание алгоритма вычисления опытных констант в линейной динамике адсорбции.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование выходных кривых проводили в соответствии с аналитическим решением [5]

$$c_n/c_0 = 1 - \exp(-bt) \sum_{n=1}^n \left[(bt)^{n-1} / (n-1)! \right], \quad (1)$$

Таблица 1. Значения относительных концентраций в зависимости от безразмерного времени и относительной длины слоя адсорбента

| t_{dl} | n | | | | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1.15 | 0.683 | 0.669 | 0.67 | 0.674 | 0.68 | 0.686 | 0.693 | 0.699 | 0.705 | 0.711 |
| 1.16 | 0.687 | 0.674 | 0.675 | 0.681 | 0.687 | 0.694 | 0.701 | 0.708 | 0.714 | 0.721 |
| 1.17 | 0.69 | 0.678 | 0.681 | 0.687 | 0.694 | 0.702 | 0.709 | 0.717 | 0.724 | 0.73 |
| 0.58 | 0.44 | 0.323 | 0.253 | 0.205 | 0.168 | 0.14 | 0.117 | 0.099 | 0.083 | 0.071 |

в котором c_n – концентрация на выходе из слоя адсорбента, равного n , $n = L/L_e$ – относительная длина или эффективность слоя адсорбента, L – абсолютная длина слоя адсорбента, L_e – эффективная кинетическая константа, c_0 – начальная концентрация, t – время, константа $b = u/L_e(1 + \Gamma)$, u – линейная скорость подвижной фазы, Γ – константа Генри.

Вычисления выходных кривых проводили в безразмерных по времени координатах, когда $b = 1$ при $n = 1$. Принимали длину слоя адсорбента величиной постоянной $L = \text{const}$ и эффективную кинетическую константу – величиной переменной. Тогда, при изменении эффективности слоя адсорбента действовало равенство $b = n$. Расчеты проведены в интервале $1 \leq n \leq 10$.

Выходные кривые вычисляли с безразмерным шагом по времени, равным 0.005. Часть рассчитанных кривых представлено на рис. 1. Кроме того, в табличном виде анализировали более конкретно участки кривых, которые имели наиболее близкие значения относительных концентраций при разных n . Часть полученных результатов представлено в табл. 1.

Моделирование выходной кривой проводили на основе теории слоя равновесной адсорбции [6] в соответствии с алгоритмом, описанным в [4]. Использованы условия работы [7], где было изучено элюирование трифторбромметана в потоке воздуха через слой активированного угля при 333 К. Объемная скорость подвижной фазы составляла $w = 2.2 \text{ дм}^3/\text{мин}$, начальная концентрация принята равной $c_0 = 1 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Рассчитанные из проведенного в [7] эксперимента опытные константы были равны: масса слоя равновесной адсорбции $m_e = 2.08 \text{ г}$, что соответствует $L_e = 1.3 \text{ см}$, и константа Генри в виде величины удельного удерживаемого объема $V_{Rm} = 2.7 \text{ дм}^3/\text{г}$. Расчетная выходная кривая фронтальной динамики адсорбции для указанных условий и констант при $n = 3$ приведена на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены вычисленные в соответствии с (1) выходные кривые на начальном

участке изменения эффективности слоя адсорбента. Отметим, что выходная кривая, рассчитанная при $n = 1$, является выпуклой по отношению к оси времени и исходит из точки начала координат. В экспериментальном исследовании это время соответствует “мертвому” времени. При $n = 2$ выходная кривая имеет S-образный вид и также выходит из “мертвого” времени. Из этих данных также видно, что кривые пересекаются при относительной концентрации, равной, приблизительно, 0,7. И эти результаты, соответствуют выводам, сделанным в [5].

Для более детального рассмотрения значения относительной концентрации в виде зависимости от n приведены в табл. 1. Как следует из результатов обнаруженное равенство точки пересечения является не совсем точным. Например, для безразмерного времени, равного $t_{dl}^c = 1.15$, в интервале $1 \leq n \leq 10$ это равенство является приближенным, а значение c/c_0 изменяется от 0.669 ($n = 2$) до 0.711 ($n = 10$) или ошибка в этом интервале составляет ± 0.02 .

Для уменьшения ошибки сузим интервал эффективности до $1 \leq n \leq 5$. В этом интервале разница между значениями становится меньшей для всех трех рассматриваемых безразмерных времен и носит приблизительно одинаковый характер. Для дальнейшего построения алгоритма решения обратной задачи выбрано характерное безразмерное время, равное $t_{dl}^c = 1.16$. Этому времени соответствует концентрация $c/c_0 = 0.681 \pm 0.007$, при которой наблюдается пересечение выходных кривых в начальном интервале эффективности.

Основной вывод, сделанный ранее при изучении произвольных вариантов динамики адсорбции на основе модели слоя равновесной адсорбции [6], состоит в том, что форма выходных кривых определяется только изотермой адсорбции и относительной длиной слоя адсорбента n . В зависимости от начальной концентрации, скорости подвижной фазы, значения константы Генри и т.п. выходные кривые могут отличаться количественно друг от друга, но основные соотношения в этих кривых определяются только изотермой адсорбции и величиной n . Для линейной изотермы адсорбции основные соотношения в выходных кривых зависят только от значения относительной длины или эффективности слоя адсорбента.

Используем этот вывод и определим значения относительных концентраций при безразмерном времени, равном половине характерного $0.5t_{dl}^c = 0.58$ (рис. 1), в зависимости от n и поместим их также в табл. 1. Полученная зависимость относительных концентраций, измеренных при половинном характерном времени, от относительной длины слоя адсорбента в интервале $1 \leq n \leq 5$ весь-

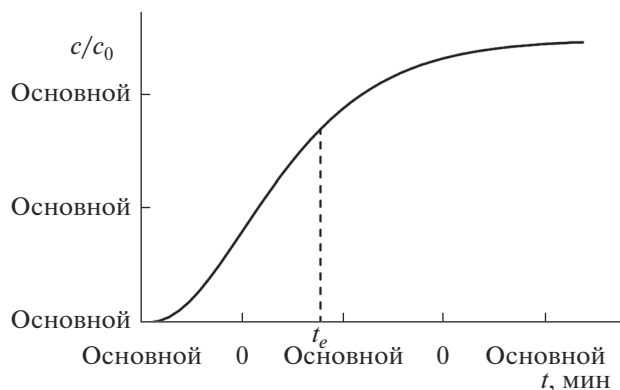


Рис. 2. Выходная фронтальная кривая, рассчитанная для условий адсорбции трифторбромметана из воздуха на активированном угле по результатам [7].

ма удовлетворительно аппроксимируется логарифмической функцией

$$(c/c_0)_{0.5t_{dl}^c} = -0.1693 \ln n + 0.4399 \quad (2)$$

при коэффициенте детерминации $R^2 = 1$.

Для интервала $1 \leq n \leq 10$ такая же корреляция описывается эмпирическим уравнением $(c/c_0)_{0.5t_{dl}^c} = -0.1616 \ln n + 0.434$ ($R^2 = 0.9981$).

Установим порядок использования уравнения (2) для определения эффективности слоя адсорбента из экспериментальных кривых. Рассмотрим выходную кривую, полученную путем численного решения на основе модели слоя равновесной адсорбции и представленную на рис. 2. Для этой кривой при экспериментальном времени, равном 9 мин, концентрация равна 0.683, что весьма близко значению концентрации, характеризующей характерное безразмерное время, равное 1.16.

При половине обнаруженного времени, т.е. при 4.5 мин значение относительной концентрации выходной кривой равно составляет 0.2575. Подставляя это число в уравнение (2) получаем, что относительная длина слоя адсорбента, на котором измерена данная выходная кривая, равна 2.94. Такое значение весьма близко к заданному при численном моделировании ($n = 3$). Отметим, что выбранная для характерного безразмерного времени относительная концентрация (0.683) также несколько превышает рекомендуемый интервал значений, а именно $c/c_0 = 0.681 \pm 0.007$.

Далее вычисляется константа b по уравнению

$$b_e = t_{dl}^c n_e / t_e = 1.16 n_e / t_e, \quad (3)$$

где подстрочный знак e означает величину, выбранную при анализе выходной кривой в виде экспериментального характерного времени (t_e), или рассчитанную по уравнениям (2) и (3) — n_e и b_e .

Таблица 2. Значения площадей над выходными кривыми, вычисленные в интервале времени $0 \leq t \leq t_{dl}^c$

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S_n | 0.686 | 0.787 | 0.835 | 0.864 | 0.884 |

В приведенном примере $b_e = 0.38 \text{ мин}^{-1}$, что практически совпадает с той же величиной, рассчитанной в [7] методом моментов ($b = 0.39 \text{ мин}^{-1}$).

Используя приведенную схему оценки констант в линейной динамике адсорбции, можно оценивать величины адсорбции из выходной кривой, измеренной частично или не до равновесия. Для этого были рассчитаны площади над выходными кривыми (рис. 1) в интервале времени $0 \leq t \leq t_{dl}^c$ или $0 \leq t \leq 1.16$ и помещены в табл. 2. Отметим, что эти площади (S_n) пропорциональны доле величины равновесной адсорбции, реализованной при времени t_{dl}^c . Значения S_n в зависимости от эффективности слоя адсорбента (табл. 2) весьма удовлетворительно аппроксимируются эмпирическим уравнением

$$S_n = 0.1236 \ln n + 0.6928 \quad (4)$$

при $R^2 = 0.991$.

Определение величины равновесной адсорбции проводится при этом в следующей последовательности. Вначале, как и в вышеописанном алгоритме, для интервала концентраций $c/c_0 = 0.681 \pm 0.007$ выбирается время t_e . Для этого времени рассчитывается площадь над выходной кривой и, используя экспериментальные значения скорости подвижной фазы и массы адсорбента в колонке, определяется величина адсорбции. Для времени, равному половине t_e , по уравнению (2) оценивается n_e , из которого по уравнению (4) определяется величина S_e или доля равновесной величины адсорбции, рассчитанной для времени t_e . Для $n_e = 2.94$ из уравнения (4) $S_e = 0.826$.

Далее из простых соотношений вычисляется величина равновесной адсорбции. Для модельной выходной кривой (рис. 2) площадь над выходной кривой в интервале от 0 до 9 мин дает величину адсорбции, равную 2.27 мг/г, а равновесная величина адсорбции оценивается как 2.75 мг/г. Отношение этой величины к начальной концентрации дает константу Генри в единицах удельного удерживаемого объема, равную 2.75 дм³/г, что практически совпадает с величиной, заданной при моделировании выходной кривой.

Точность предложенных алгоритмов вычисления опытных констант в динамике адсорбции с использованием линейности изопикны адсорбции области концентрации, близкой 0.7, во многом могут зависеть от корректности определения

экспериментального мертвого объема. Как показано в [8], влияние входного сигнала в проявительном варианте динамики адсорбции весьма велико. В линейной фронтальной динамике адсорбции также важно оценивать форму входного сигнала для более точной оценки времени поступления прямоугольного входного сигнала на слой адсорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные варианты решения обратной задачи линейной динамики адсорбции могут быть полезными при определении адсорбционной константы Генри и эффективности слоя адсорбента. Более того, такие измерения возможны в случаях, когда выходная кривая измерена не до равновесной величины, а доведена до значения относительной концентрации, превышающей 0.7. Практическое использование предлагаемых методик позволит оценить их точность.

Автор благодарен доктору химических наук, профессору Алексею Михайловичу Толмачеву за ценные советы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (Проект РАН № 01201355854).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poole C.F., Gunatilleka A.D., Sethuaman R.* // J. Chromatogr. 2000. V. 885. P. 17.
2. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. Вып. 1. С. 41. [Zolotov Yu.A., Tsysin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G. // Russian Chemical Reviews. 2005. V. 74. № 1. P. 37.]
3. *Цизин Г.И., Статкус М.А., Золотов Ю.А.* // Журн. анал. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123. [Tsizin G.I., Statkus M.A., Zolotov Y.A. // J. Analyt. Chem. 2015. V. 70. № 11. P. 1289.]
4. *Ларин А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. № 6. С. 1235. [Larin A.V. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1983. V. 32. № 6. P. 1114.]
5. *Ларин А.В., Полунин К.Е.* // Инж.-физ. журн. 1998. Т. 71. № 5. С. 784. [Larin A.V., Polunin K.E. // J. Eng. Phys. Termophys. 1998. V. 71. № 5. P. 767.]
6. *Ларин А.В.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. № 1. С. 236. [Larin A.V. // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1983. V. 32. № 1. P. 211.]
7. *Поляков Н.С., Ларин А.В., Губкина М.Л., Долгая М.Е.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1638. [Polyakov N.S., Larin A.V., Gubkina M.L., Dolgaya M.E. // Russ. J. Phys. Chem. 1995. V. 69. № 9. P. 1485.]
8. *Ларин А.В., Полунина И.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 580. [Larin A.V., Polunina I.A. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2017. V. 53. № 6. P. 984.]